

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-87979

(24) (44)公告日 平成6年(1994)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 35/02	J	8017-4G		
	H	8017-4G		
37/02	301	M 8017-4G		
// B 01 J 23/42		M 8017-4G		
23/50		M 8017-4G		

請求項の数1(全2頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平2-126240

(22)出願日 平成2年(1990)5月16日

(65)公開番号 特開平4-22438

(43)公開日 平成4年(1992)1月27日

(71)出願人 99999999

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 山北 尋巳

愛知県尾張旭市平子町西261番地

(72)発明者 岡田 博史

愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番
地 猪子石住宅4棟301号

(74)指定代理人 工業技術院名古屋工業技術研究所長

審査官 中田 とし子

(54)【発明の名称】 微細な金属担持光触媒の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体の微粒子と金属のコロイド溶液を混合したのち、膜を用いて生成物を溶液から分離して取出すことを特徴とする微細な金属担持光触媒の製造方法

【発明の詳細な説明】

(a)産業上の利用分野

本発明はエネルギー利用技術に関するものであり、詳しく言えば、光エネルギーを利用して水素などの燃料や、その他の有用な物質を製造するための光触媒を製造する方法に関するものである。

(b)従来の技術

昭和48年のいわゆる「石油ショック」を契機としてエネルギーの多様化の必要性が認識され、石油代替エネルギーの研究開発が推進されてきた。

その中でもクリーンなエネルギーとしての太陽光エネル

2

ギーを他のエネルギーに変換して用いる方法が注目され、広く研究が行われている。

光触媒は、光エネルギーを水素などの化学エネルギーに変換して用いるためのものであり、最近は特に、超微粒子の半導体を用いた光触媒も用いられ、高効率で光エネルギーの変換が行われるようになった。しかし、超微粒子の半導体だけでは、通常は光触媒としての効率は低いので、白金、銅などの金属を担持したものが用いられている。このような金属の担持方法としては、例えば、水とエチルアルコールの1:1の混合溶媒中に貴金属のイオンを含む塩(例えば、塩化白金酸カリウム)を溶解し、半導体の微粒子を分散し、これに水銀ランプなどの光を照射して半導体の表面に貴金属を析出させる方法が用いられている。しかし、この方法により貴金属を担持した場合には、微粒子が相互に付着して表面積が低下し、光

触媒の効率の低下をまねくほか、操作が煩雑であるという欠点があった。

(c) 発明の目的

本発明は上記の点に鑑み、より簡単な方法で効率の高い金属担持光触媒を製造することを目的とするものである。

(d) 発明の構成

本発明者らは上記の目的を達成するため鋭意研究を行った結果、金属のコロイド溶液に半導体の微粒子を混合したのち、膜を用いて生成物を溶液から分離して取出すことにより、効率の高い光触媒を製造することができるを見出した。

本発明において使用される金属のコロイド溶液としては、白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウムなどのほか、銅、ニッケルなどの金属のコロイド状粒子を水やメタノールなどの溶媒中に分散したものが挙げられる。

半導体微粒子としては、二酸化チタン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウムなどの酸化物半導体のほか、硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫化モリブデン、セレン化カドミウムなどの化合物半導体の微粒子が挙げられる。これらの微粒子の粒径は一般に小さい方が好ましいが、通常は $1\sim0.001$ ミクロン程度のものが用いられる。

本発明において使用される膜としては $3\sim0.1$ ミクロン程度の孔径を有するミクロ沪過膜、限外沪過膜のほか、逆浸透膜が挙げられる。膜の材質・構造としては、ポリテトラフルオロエチレン、ニトロセルロースなどの単体の膜のほか、粗い支持体の上に超薄膜を接着した複合膜があるが、液を通して、生成した光触媒を通さないものであれば何でもよい。なお、ここに用いる膜は、その孔径が原料の半導体微粒子より大きいものであっても、生成物が二次粒子を形成する場合には、分離の目的を達成することができる。

本発明の方法において、金属のコロイド溶液と半導体微粒子を混合した場合には、金属の超微粒子が半導体の表面に沈降、析出するが、さらに膜によって液を除去することによって、金属の半導体表面への吸着が確実なものになると考えられる。

(e) 発明の実施例

以下、本発明の代表的な実施例を示す。

実施例 1

白金 12.3mg を含む白金コロイド水溶液 200ml に 0.24g の二酸化チタン微粒子（粒径約 0.03 ミクロン）を入れ、振盪して、よく混合したのち約 18 時間静置した。この液を、孔径 0.1 ミクロンの限外沪過膜を用いたメンブランフィルターで沪過して、得られた灰黒色の生成物を乾燥して約 0.25g の白金担持光触媒を得た。

実施例 2

二酸化チタン微粒子（粒径約 0.03 ミクロン） 0.39g を 10ml の水に分散させ、これと、銀 20.5mg を含む銀コロイド水溶液 51ml を混合し、振盪したのち約 18 時間静置した。この液を、限外沪過膜（孔径 0.1 ミクロン）を用いたメンブランフィルターで沪過し、得られた黄色の生成物を乾燥して、約 0.4g の銀担持光触媒を得た。

実施例 3

硫化亜鉛微粒子 0.36g を水に分散させた液 16ml を用意し、これと、白金 18.2mg を含む白金コロイド水溶液 272ml を混合し、振盪したのち、約 20 時間静置した。この液を、限外沪過膜（孔径 0.1 ミクロン）を用いたメンブランフィルターで沪過し、得られたスラリーに少量の水を加えたものを白金担持光触媒の分散液として用いた。

参考例 1

実施例 1 で得られた光触媒のうち 12mg をとり、これをメタノールー水（ $1:1$ ）混合液 35ml に分散させ、石英製の反応容器に入れる。この反応液にアルゴンガスを充分通じて溶存空気を除去したのち、反応液を搅拌しながら 10OW の高圧水銀ランプの光を 7.1mW/cm^2 の強度で 4.1 時間照射して、発生したガスをガスクロマトグラフで分析した。その結果、 26.3ml （ 1.1 ミリモル）の水素ガスが発生していることが分かった。

(f) 発明の効果

本発明は以上説明したように、半導体微粒子と金属のコロイド溶液を混合したのち、膜を用いて生成した光触媒を液から分離して取出すという簡単な方法で効率の高い光触媒を製造するものである。本発明の方法で得られた光触媒は、太陽光エネルギーなどを用いて、アルコールなどの有機物を含む水溶液から水素ガスを製造するときや、廃水中の有害物質の除去に用いることができ、太陽エネルギーの有効利用、公害の防止などに役立ち、その技術的、経済的效果は大きい。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵

C 01 B 3/04

識別記号 庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所